

Chapitre 6 : Évolution d'un système chimique

Table des matières

Introduction	1
I. Décrire l'état d'un système chimique	2
1. Définitions autour du système chimique	2
2. Concentration d'une espèce en solution	2
3. Espèce en phase gazeuse	4
4. Espèce dans un mélange	5
5. Masse volumique - Densité	5
II. Décrire l'évolution d'un système chimique	6
1. La réaction chimique : un modèle pour une transformation chimique	6
2. Décrire l'état d'avancé d'une réaction chimique : l'avancement molaire	7
3. Recherche d'un réactif limitant	8
III. Détermination expérimental de l'état d'un système : rappel sur les dosages	8
1. Titrage d'une espèce	8
2. Titrage pH-métrique	9
3. Titrage par conductimétrie	10
4. Dosage par étalonnage	12
5. Autres titrages	13
IV. Prévoir l'évolution d'un système vers un état d'équilibre	13
1. L'Activité chimique	13
2. Quotient de réaction	14
3. Constante d'équilibre	14
4. Prévion du sens d'évolution	15

Introduction

La matière subit des transformations de façon permanente, celles-ci peuvent être de nature physique, nucléaire, ou chimique (modification de l'enchaînement des atomes au sein des entités chimiques présentes). La transformation chimique revêt une importance particulière, en raison de l'étendue de son champ d'application : élaboration de nouveaux matériaux (synthèse de médicaments,...) , utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des atomes (combustion de matière fossile,...)

Dans cette leçon, nous introduirons les grandeurs permettant la description d'un système (composition du système) et nous étudierons l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique, en nous attachant à déterminer l'état final du système.

I. Décrire l'état d'un système chimique

1. Définitions autour du système chimique

. Systèmes chimiques particuliers

Un **système** correspond à une substance ou un ensemble de substances incluses dans un certain domaine de l'espace. Le **milieu extérieur** est tout ce qui n'est pas dans le système.

Un système peut-être :

- **fermé** s'il **n'échange pas matière avec le milieu extérieur** ;
- **isolé** s'il **n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur** ;
- **ouvert** s'il **échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur**.

Dans les deux premiers cas, le système est défini par une **masse constante** ; dans le troisième cas, il est défini par une **frontière** physique ou fictive.

. Paramètres intensifs ou additifs

Savoir - Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable

Les propriétés physiques d'un système, ainsi que sa composition sont décrites par des paramètres d'état (définissables à un instant donné, pour un système à l'équilibre thermodynamique interne).

Ces paramètres peuvent être :

- **extensifs** s'ils **dépendent de la quantité de matière** (masse, volume, quantité de matière, charge électrique, énergie...) ;
- **intensifs** s'ils **sont indépendants de la quantité de matière** (pression, température, masse molaire, masse volumique, concentration...) .

. Notion de phase

On appelle **phase** toute partie d'un système physico-chimique où les **grandeurs intensives** (pression, température, masse volumique, fractions molaires...) sont **continues**.

2. Concentration d'une espèce en solution

. Notion de solution

Une **solution** est une phase liquide contenant une espèce chimique majoritaire en très grande proportion : le **solvant**, et une espèce chimique en très petite proportion : le **soluté**.

Dans le cas particulier où le **solvant est l'eau**, la solution est qualifiée de **solution aqueuse**.

. Concentration molaire et massique

Savoir - Définir concentration molaire et concentration massique

La **concentration molaire** C_i d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa quantité de matière n_i sur le volume V de la solution :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \text{ en mol.L}^{-1} \text{ ou en mol.m}^{-3}$$

La **concentration massique** c_i d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa masse m_i sur le volume V de la solution :

$$c_i = \frac{m_i}{V} \text{ en g.L}^{-1} \text{ ou en kg.m}^{-3}$$

. Préparer une solution par dilution d'une solution existante**Savoir faire - Écrire un protocole de dilution d'une solution**

On souhaite obtenir, à partir d'une solution mère S_0 de concentration C_0 , un volume V_1 d'une solution fille S_1 de concentration C_1 .

Le protocole de cette dilution est le suivant :

On cherche le volume V_0 de solution mère à prélever. Au cours d'une dilution, la quantité de matière n_0 de soluté prélevée dans la solution mère se retrouve intégralement dans la solution fille. Donc :

$$n_0 = C_0 V_0 = C_1 V_1 \Leftrightarrow V_0 = \frac{C_1}{C_0} V_1$$

1. Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume V_0 associé à n_0 moles de la solution mère.
2. Verser dans une fiole jaugée de V_1 .
3. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au 2/3. Boucher pour homogénéiser. Compléter jusqu'au trait de jauge en agitant régulièrement.

Exercice 1

Énoncé : On dispose d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume de solution mère faut-il prélever pour préparer 50 mL de solution fille à la concentration $4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Correction :

On identifie que $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_1 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_1 = 50 \text{ mL}$. Ainsi

$$V_0 = \frac{4.10^{-2}}{0,1} \times 50 = 20 \text{ mL}.$$

. Préparer une solution par dissolution d'un solide**Savoir faire - Écrire un protocole de dissolution d'un solide**

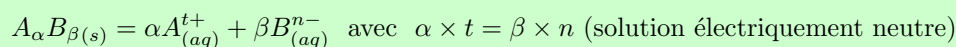
On souhaite obtenir, à partir d'un solide $A_\alpha B_{\beta(s)}$ de masse molaire M , un volume V d'une solution S de concentration $[A^{t+}] = C$.

Le protocole de la dissolution est le suivant :

Recherchons la masse m de solide à prélever. Par définition de la concentration molaire :

$$C = \frac{n_A}{V} \Leftrightarrow n_A = CV$$

L'équation de dissolution s'écrit :



Par définition, la quantité de matière de A^{t+} dissoute est :

$$n_A = \alpha \times \frac{m}{M} \Leftrightarrow m = \frac{MCV}{\alpha}$$

1. À l'aide d'une balance préalablement tarée, peser dans une coupelle une masse m de $A_\alpha B_{\beta(s)}$ prélevé avec une spatule.
2. L'introduire dans une fiole jaugée de V .
3. Rincer la coupelle à l'eau distillée pour récupérer dans la fiole le résidu, puis ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3.
4. Boucher et agiter jusqu'à dissolution complète.
5. Ajouter progressivement de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en agitant régulièrement.

Exercice 2

Énoncé : On dispose de chlorure de sodium solide. Quelle masse de solide faut-il prélever pour préparer 50 mL de solution de chlorure de sodium à la concentration $4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

On rappelle que la réaction de dissolution du chlorure de sodium est : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^{+} + \text{Cl}_{(aq)}^{-}$

Données : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Ag}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$

Correction :

On identifie que $M(\text{AgCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$, $C = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-2}$, $V = 50 \text{ mL}$ et $\alpha = 1$.

Ainsi
$$m = \frac{58,5 \times 4.10^{-2} \times 50.10^{-3}}{1} = 117 \text{ mg}.$$

3. Espèce en phase gazeuse**. Modèle du gaz parfait**

Le modèle du **gaz parfait** consiste à :

- négliger le volume des constituants du gaz : on les considère comme ponctuels ;
- négliger les interactions entre eux : on ne considère que d'éventuels chocs élastiques.

Ses paramètres d'état vérifie l'équation d'état des gaz parfaits :

$$pV = nRT$$

- p la pression du gaz, en pascal (Pa) ;
- V le volume du gaz, en m^3 ;
- n la quantité de matière, en mole (mol) ;
- T la température en Kelvin (K) ;
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

. Pression partielle**Savoir - Définir la pression partielle**

La **pression partielle** p_i d'une espèce chimique A_i est la pression qu'aurait le gaz constitué de A_i seul, s'il occupait le même volume V du mélange de gaz, sous la même température et même pression. Dans le modèle du mélange parfait de gaz parfait, elle s'obtient :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Toujours dans ce modèle, il vient la **loi de Dalton** :

Dans un **mélange idéal de gaz parfaits**, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants du mélange :

$$p = \sum_i p_i$$

Exercice 3

Énoncé : À la pression atmosphérique, l'air peut être considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits dont la proportion en quantité de matière est la suivante : 78% de diazote, 21% de dioxygène et 1% d'argon.

1. Calculer la masse molaire de l'air

2. Calculer la pression partielle des constituants.

Données : masses molaires : $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

Correction :

1. Dans une mole d'air, il y a 0,01 mol d'Argon, 0,78 mol de diazote et 0,21 mol de dioxygène. La masse molaire de l'air est donc :

$$M(\text{air}) = 0,01 \times M(\text{Ar}) + 0,78 \times M(\text{N}_2) + 0,21 \times M(\text{O}_2) = 29 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2. On a $p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{(\sum_i n_i) RT}{V} \Rightarrow \sum_i n_i = \frac{pV}{RT}$

Ainsi : $p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p$. On a donc : $p(O_2) = 0,21 \times p = 0,21 \text{ bar}$; $p(N_2) = 0,78 \text{ bar}$ et $p(Ar) = 0,01 \text{ bar}$

4. Espèce dans un mélange

Savoir - Définir la fraction molaire, fraction massique

Dans un mélange de N espèces, le **titre molaire** ou **fraction molaire** d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa quantité de matière n_i sur la quantité de matière totale n de système :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

Le titre molaire est une grandeur intensive sans dimension.

Il vient bien entendu que $\sum_{i=1}^N x_i = 1$.

Dans un mélange de N espèces, le **titre massique** ou **fraction massique** d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa masse m_i sur la masse totale m du système :

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

Le titre massique est une grandeur intensive sans dimension.

Il vient bien entendu que $\sum_{i=1}^N w_i = 1$.

Exercice 4

Énoncé : Le grenat est un minéral se formant à grande profondeur. Il est principalement constitué d'oxydes de silicium, de fer et d'aluminium. On donne ci-dessous la composition d'un échantillon de grenat.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	TiO ₂	MnO ₂
Masses molaires	60,09	101,96	71,85	40,30	56,07	79,87	70,94
Fraction massique	38,30	21,45	34,60	3,53	0,91	0,12	3,75

Convertir les fractions massiques des oxydes en fractions molaires.

Correction :

Exprimons le lien entre fraction massique et fraction molaire :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{w_i \times m}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i \times m}{M_i}} = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	TiO ₂	MnO ₂
$\frac{w_i}{M_i}$	0.6374	0.2104	0.4816	0.0876	0.0162	0.0015	0.0529
x_i	0,428	0,141	0.324	0.059	0.011	0.001	0.036

5. Masse volumique - Densité

Savoir - Définir la masse volumique

La **masse volumique** d'un système est le rapport de sa **masse** m sur son **volume** V :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ s'exprime en kg.m^{-3} .

Savoir - Définir la densité

La **densité** d'un système est le rapport de sa **masse volumique** ρ sur la **masse volumique d'un corps de référence** ρ_{ref} , pris à la même température et à la même pression :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{ref}}}$$

Pour un **gaz**, le corps de référence est l'**air** : $\rho_{\text{air}}(1\text{bar}, 20^\circ\text{C}) = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$;

Pour les **solides** et les **liquides**, le corps de référence est l'**eau** : $\rho_{\text{eau}}(1\text{bar}, 20^\circ\text{C}) = 1,010^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Remarque : les ordres de grandeur de masse volumique sont : 1 à 10 kg.m^{-3} pour gaz à pression et température ambiante ; 10^3 à 10^4 kg.m^{-3} pour les phases condensées (liquides, solides).

Exercice 5

Énoncé : Une bouteille d'acide sulfurique commercial est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H_2SO_4 , de masse volumique $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$.

Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

Données : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Correction : Si on considère l'acide sulfurique commercial comme une « solution aqueuse », alors la concentration molaire de l'acide sulfurique est :

$$[c] = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{sol}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \times \frac{1}{V_{\text{sol}}} = \frac{98\% \times m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} \times \frac{1}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98\% \times \frac{\rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

A.N : $c = 18,4 \text{ mol.L}^{-1}$

II. Décrire l'évolution d'un système chimique

1. La réaction chimique : un modèle pour une transformation chimique

. Transformation chimique

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une transformation chimique.

À l'échelle microscopique, les différentes entités chimiques, en mouvement à cause de l'agitation thermique, s'entrechoquent. Parfois, ces chocs sont élastiques, les deux entités repartent telles quelles après le choc. Parfois, ces chocs sont inélastiques. Les atomes se réarrangent durant le choc, donnant naissance à de nouvelles entités chimiques. Ces dernières peuvent se défaire au cours de chocs ultérieurs. Néanmoins, statistiquement, certaines espèces chimiques tendent à disparaître au profit de nouvelles. On les appelle respectivement **réactifs** et **produits**.

. Réaction chimique

La **réaction chimique** modélise **macroscopiquement** l'évolution du système lors de la transformation chimique.

Elle est représentée sous forme symbolique par une **équation-bilan** (parfois abrégée bilan), qui traduit la conservation de la matière au cours de la transformation chimique, de la forme :

$$\sum_k \alpha_k A_k = \sum_j \beta_j B_j$$

où α_k et β_j sont les nombres ou coefficients stœchiométrique des constituants A_k et B_j .

En l'absence de la connaissance du sens effectif d'évolution de la réaction, on appelle arbitrairement **réactifs** les espèces à **gauche** du signe = , **produits** les espèces à **droite** du signe = .

On écrit parfois l'équation bilan sous la forme générique :

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques du constituant X_i , avec $\nu_i < 0$ pour un réactif, et $\nu_i > 0$ pour un produit.

Exercice 6

Énoncé : La combustion complète du méthane produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Écrire l'équation bilan.

Correction :



2. Décrire l'état d'avancé d'une réaction chimique : l'avancement molaire

. Définition de l'avancement molaire

Savoir - Notion d'avancement molaire

L'équation-bilan traduit le fait que les variations de quantités de matière n_i des espèces X_i , au cours d'une réaction chimique d'équation-bilan $\sum_i \nu_i X_i = 0$, sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques ν_i :

$$\frac{n_1(t) - n_1(0)}{\nu_1} = \frac{n_2(t) - n_2(0)}{\nu_2} = \frac{n_3(t) - n_3(0)}{\nu_3} \dots$$

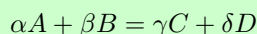
Ce facteur de proportionnalité est noté ξ et s'appelle l'**avancement molaire** de la réaction :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

. Tableau d'avancement

Savoir faire - Écrire un tableau d'avancement

Afin de décrire l'état d'avancement d'une réaction d'équation bilan :



et de déterminer son état final, on dressera systématiquement son **tableau d'avancement molaire**. On y placera les **quantités de matière à l'état initial** ; l'**avancement** ξ à un état quelconque ; les quantités de matières et l'**avancement final** ξ_f à l'état final, accompagnés d'éventuelles approximations.

	αA	+	βB	=	γC	+	δD
état initial ($\xi = 0$)	n_A		n_B		n_C		n_D
état quelconque (ξ)	$n_A - \alpha \xi$		$n_B - \beta \xi$		$n_C + \gamma \xi$		$n_D + \delta \xi$
état final ($\xi = \xi_f$)	$n_A - \alpha \xi_f$		$n_B - \beta \xi_f$		$n_C + \gamma \xi_f$		$n_D + \delta \xi_f$

Exercice 7

Énoncé : Dresser le tableau d'avancement de la combustion complète du méthane.

Correction :

	$CH_4(g)$	+	$2 O_{2(g)}$	=	$CO_{2(g)}$	+	$2 H_2O_{(l)}$
état initial ($\xi = 0$)	n_{CH_4}		n_{O_2}		n_{CO_2}		n_{H_2O}
état quelconque (ξ)	$n_{CH_4} - \xi$		$n_{O_2} - 2\xi$		$n_{CO_2} + \xi$		$n_{H_2O} + 2\xi$
état final ($\xi = \xi_f$)	$n_{CH_4} - \xi_f$		$n_{O_2} - 2\xi_f$		$n_{CO_2} + \xi_f$		$n_{H_2O} + 2\xi_f$

3. Recherche d'un réactif limitant

. Taux d'avancement

Le **taux/degré d'avancement** ou **taux de conversion** τ_j est défini à partir du réactif limitant A_j :

$$\tau_j = \frac{\text{quantité de } A_j \text{ ayant réagi}}{\text{quantité de } A_j \text{ initial}} = \frac{n_j(0) - n_j(t)}{n_j(0)} = -\frac{\nu_j \xi}{n_j(0)}$$

. Méthode

Savoir faire - Trouver un réactif limitant

Dans le cas d'une réaction quantitative ($\tau \simeq 1$) ou totale ($\tau = 1$), la réaction s'arrête quand l'un des constituants (au moins) est **totalelement consommé**. Il est alors appelé **réactif limitant**.

Sa présence définit une valeur maximale de l'avancement ξ appelé **avancement maximal** ξ_m tel que :

$$\xi_m = -\frac{n_{\text{limitant}}(0)}{\nu_{\text{limitant}}}$$

Quand il y a plusieurs réactifs, le **réactif limitant** est celui donnant l'avancement maximal le plus faible.

Exercice 8

Énoncé : On fait réagir 2 moles de méthane avec 3 moles de dioxygène.

1. Trouver le réactif limitant.
2. En déduire l'état final du système.

Correction :

1. On calcule les deux ξ_m possibles : $\xi_{m_1} = 2$ mol et $\xi_{m_2} = 3/2$. C'est le dioxygène qui donne le plus petit avancement maximal et c'est donc le réactif limitant.

2. On a donc à l'état final : $n_{O_2} = 0$; $n_{CH_4} = 2 - 3/2 = 0,5$ mol ; $n_{CO_2} = 0 + 3/2 = 3/2$ mol ; $n_{H_2O} = 0 + 2 \times 3/2 = 3$ mol .

III. Détermination expérimental de l'état d'un système : rappel sur les dosages

1. Titrage d'une espèce

Savoir - Notion de dosage, de titrage

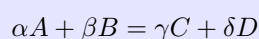
Doser une espèce en solution signifie déterminer sa concentration. Un dosage peut s'effectuer par **étalonnage** (cf. III.3) ou par **titrage**.

Le titrage permet de déterminer la **quantité de matière** d'une espèce présente dans le volume de la solution titrée. On fait réagir cette première avec une espèce présente dans la solution titrante.

La réaction support du titrage doit être :

- **univoque**, c'est-à-dire ne faire intervenir que l'espèce titrée ;
- **rapide** ;
- **quantitative** voire totale ;
- **observable**, c'est-à-dire que l'équivalence doit être signaler par la variation d'une grandeur physique.

À l'**équivalence**, les réactifs (espèces titrante et titrée) sont introduits dans les **proportions stoechiométriques** :



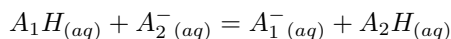
$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta}$$

2. Titrage pH-métrie

. Acide et base

Un **acide** est une espèce susceptible de **céder un proton** H^+ . Une **base** est une espèce susceptible de **capter un proton** H^+ .

Au cours d'une **réaction acide-base**, un **acide cède un proton à une base**. Les produits obtenus sont respectivement la base et l'acide conjugués :



. pH

Une solution aqueuse contenant beaucoup d'espèces sous forme acide est riche en ions oxonium H_3O^+ et pauvre en ions hydroxyde HO^- ; une solution aqueuse contenant beaucoup d'espèces sous forme basique est pauvre en ions oxonium H_3O^+ et riche en ions hydroxyde HO^- .

Le pH , définit par :

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \quad c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} ,$$

permet de quantifier l'acidité d'une solution.

Une solution est dite **acide** si $pH < 7$, **basique** si $pH > 7$, **neutre** si $pH = 7$.

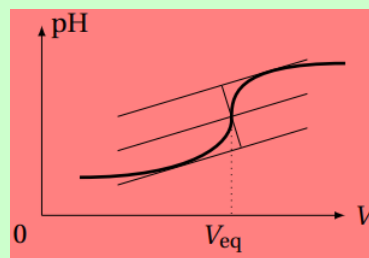
. Détermination de l'équivalence lors d'un dosage acide-base

Savoir faire - Repérer l'équivalence lors d'un titrage acide-base suivi par pH-métrie

Le pH se mesure avec un **pH-mètre** préalablement étalonné à l'aide de solutions de pH connu, dites tampons.

Au cours d'une réaction acide-base, support d'un dosage, le pH varie fortement autour de l'équivalence. On parle de **saut de pH**. Sur une courbe $pH = f(V)$, le saut se repère à l'aide de la **méthode des tangentes** :

- on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut ;
- on trace la parallèle à celles-ci passant en leur milieu ;
- elle coupe le saut au volume à l'équivalence.

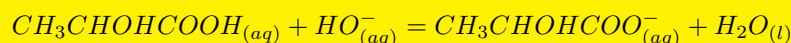


Exercice 9

Énoncé : Un lait frais est légèrement acide ($pH = 6,7$), mais ne contient pas d'acide lactique. Au cours du temps, une partie du lactose du lait se transforme lentement en acide lactique sous l'action des lactobacilles. Ainsi, l'acidité augmente quand le lait est moins frais.

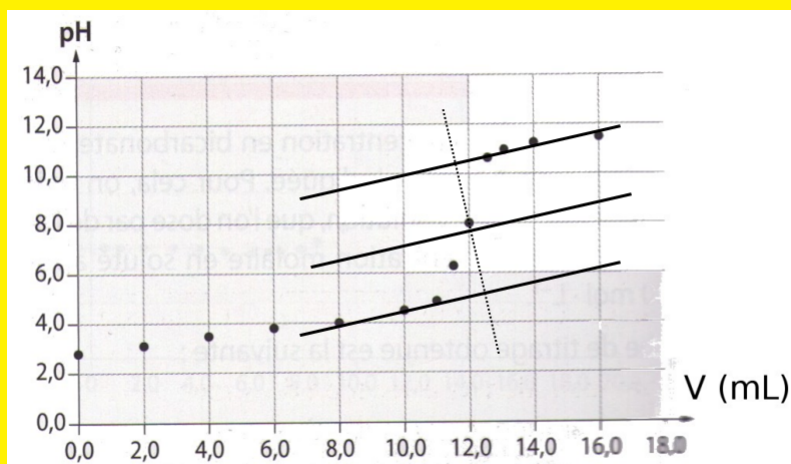
Pour vérifier la fraîcheur d'un lait, on détermine sa concentration molaire C_A en acide lactique par dosage pH-métrie.

Pour cela, on prélève un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de lait, que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation de la réaction de dosage s'écrit :



La courbe de dosage est plus bas.

1. Déterminer graphiquement le volume de soude $V_{B_{eq}}$ versé à l'équivalence.
2. En déduire la concentration molaire en acide lactique.
3. Déterminer la masse m_A d'acide lactique présente dans un litre de lait.

**Correction :**

1. Le volume équivalent est de l'ordre de $V_{Beq} = 12,0$ mL.

2. À l'équivalence : $\frac{n_A}{1} = \frac{n_B}{1}$ soit $C_A = \frac{C_B \times V_B}{V_A}$.

A.N : $C_A = \frac{5,00 \cdot 10^{-2} \times 12,0}{20,0} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3. Titration par conductimétrie

. Définitions

Une **solution ionique** ou solution électrolytique est une solution qui conduit le courant. À l'aide d'un **conductimètre**, on peut mesurer sa **conductance**, exprimée en Siemens (S) :

$$G = \frac{1}{R} \text{ en S } (\Omega^{-1})$$

Cette conductance dépend de la **cellule de conductimétrie** (surface des électrodes, espace entre elles...) et de la nature de la solution (espèces ioniques, concentration). Elle s'exprime :

$$G = k \times \sigma$$

où k est la **constante de cellule**, exprimée en mètre (m), caractéristique de la cellule de conductimétrie ;

où σ est la **conductivité** de la solution, exprimé en Siemens par mètre (S.m^{-1}), mesurant la capacité de la solution à conduire le courant électrique.

. Étalonnage d'un conductimètre

Savoir - Étalonnage d'un conductimètre

Un **conductimètre** mesure une **conductance**.

L'**étalonnage** consiste à déterminer la **constante de cellule** k en mesurant la conductance d'une solution de conductivité σ connue.

. Loi de Kohlrausch

La **conductivité** σ d'une solution dépend de la nature et de la concentration $[X_i]$ des ions X_i présents dans cette solution. Son expression est donnée par la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n |z_i| \lambda_i [X_i] = \sum_{i=1}^n \Lambda_i [X_i]$$

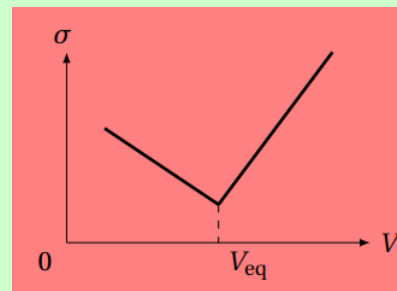
- σ la conductivité, en $S.m^{-1}$;
- $[X_i]$ la concentration de l'espèce ionique X_i en $mol.m^{-3}$;
- λ_i la conductivité équivalente ionique (ramené à une unité de charge électrique) en $S.m^2.mol^{-1}$;
- $|z_i|$ le nombre de charge de l'ion (1 pour Na^+ , 2 pour SO_4^{2-}) ;
- $\Lambda_i = |z_i| \lambda_i$ la conductivité ionique molaire en $S.m^2.mol^{-1}$.

. Repérer l'équivalence

Savoir faire - Repérer l'équivalence lors d'un titrage suivi par conductimétrie

Dans un dosage par conductimétrie, on trace la **courbe de la conductivité** (ou celle corrigée du facteur de dilution) en **fonction du volume ajouté de solution titrante**.

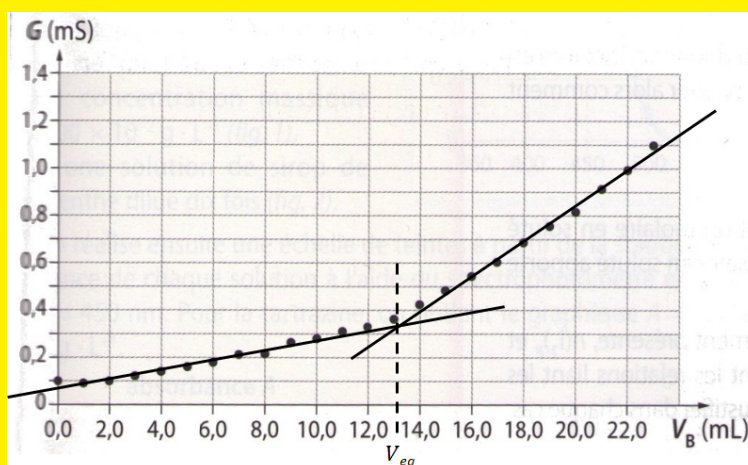
L'**équivalence** marque un changement du contenu en ions de la solution. Il se traduit par une rupture de pente sur la courbe de conductimétrie



Exercice 10

Énoncé : Un vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanóïque CH_3COOH (anciennement appelé acide acétique). Pour vérifier la teneur en acide d'un vinaigre, on procède à un titrage par conductimétrie. On dose un volume $V_A = 10$ mL de vinaigre dilué 20 fois par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Avant de procéder au titrage, on ajoute 150mL d'eau distillée dans le bécher.

La courbe de titrage obtenue est donnée ci-dessous :



1. Pourquoi ajoute-t-on 150 mL d'eau distillée ?
 2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage sachant que la base de la réaction est l'ion hydroxyde HO^- .
 3. Interpréter l'allure de la courbe obtenue (on fera pour cela l'inventaire des espèces présentes).
 4. Déterminer le volume équivalent.
 5. En déduire la concentration C_{Ad} en acide éthanóïque dans la solution diluée, puis celle de la solution commerciale C_A .
- Données : Conductivités molaires ioniques : $\lambda(CH_3COO^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.mol^{-1}$; $\lambda(HO^-) = 19,8 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.mol^{-1}$; $\lambda(Na^+) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.mol^{-1}$.

Correction :

1. L'ajout de cette grande quantité d'eau distillée sert d'une part à immerger totalement la sonde conductimétrique, et d'autre part à négliger la variation de volume associée à l'ajout de soude.
2. La réaction de titrage est : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
3. Avant l'équivalence, $[Na^+]$ et $[CH_3COO^-]$ augmentent. D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité σ , donc la conductance G , augmentent. Après l'équivalence, $[Na^+]$ et $[HO^-]$ augmentent et $[CH_3COO^-]$ est constant. Ainsi σ et G augmentent. Comme $\lambda(CH_3COO^-) < \lambda(HO^-)$, la pente est plus prononcée après l'équivalence.

4. Le volume équivalent est de l'ordre de $V_{eq} = 13,2 \text{ mL}$.

5. D'après la relation à l'équivalence : $C_{Ad} = \frac{C_B \times V_{eq}}{V_A}$;

$$\text{A.N : } C_{Ad} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 13,2}{10} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On en déduit la concentration $C_A = 20C_{Ad} = 1,32 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Dosage par étalonnage

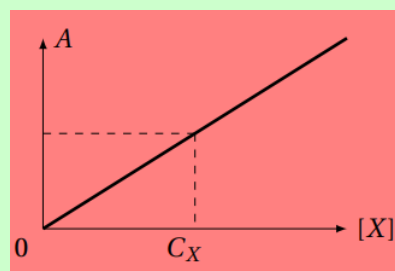
. Déterminer la concentration d'une espèce

Savoir faire - Déterminer la concentration d'une espèce lors d'un dosage par étalonnage

Un dosage par étalonnage permet de déterminer la **concentration** d'une espèce.

On **compare une grandeur physique** (absorbance ou conductivité) de la solution contenant l'espèce à doser à celles de solutions **étalons** contenant la même espèce à une concentration connue.

En pratique, on reporte la grandeur physique sur l'**ordonnée** d'une **courbe d'étalonnage** pour lire en **abscisse** la concentration.



. Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution caractérise l'aptitude des espèces présentes à absorber une radiation. C'est le logarithme du rapport de l'intensité lumineuse I_0 en entrée de solution sur I_t celle en sortie :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$$

L'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration molaire $[X]$ de l'espèce X responsable de sa couleur.

$$A(X) = \epsilon(\lambda) \ell \cdot [X]$$

- A l'absorbance (sans dimension) ;
- $[X] \ll c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration (en mol.L^{-1}) ;
- $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;
- ℓ la longueur de la cuve (en cm) ;

Le **coefficient d'extinction molaire** est caractéristique de l'espèce X et dépend de la longueur d'onde de travail.

Dans le cas où il y a plusieurs espèces colorées X_i , et toujours dans la limite $[X_i] \ll c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$:

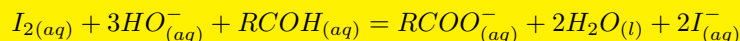
$$A = \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda) \ell [X_i] + A_{\text{solvant}}$$

Exercice 11

Énoncé : On prélève $2,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$. On y ajoute $20,0 \text{ cm}^3$ d'une solution colorée de diiode, de concentration $[I_2] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On complète au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium, afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel.

1. Quelle est la quantité de matière n_D de diiode initialement introduit ?

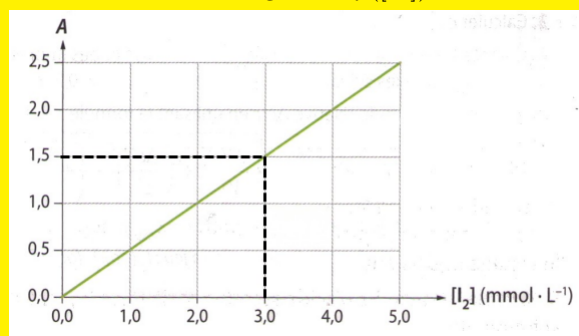
Le glucose, qu'on notera $RCOH$, présent dans le jus de fruit réagit avec le diiode. Il se forme des ions iodure $I_{(aq)}^-$ et le glucose se transforme en ion gluconate $RCOO_{(aq)}^-$. Dans le mélange étudié, on supposera que seul le diiode est coloré. Il se produit la **réaction quantitative** :



2. Au bout d'une demi-heure, l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant partiellement colorée. Quel est le réactif limitant ?

3. Montrer que la quantité de glucose n_G introduite peut s'écrire : $n_G = n_D - n_R$, où n_R représente la quantité de diiode n'ayant pas réagi.

On souhaite déterminer la quantité de diiode n_R n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare 5 solutions de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance A de chacune à l'aide d'un spectromètre. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe d'étalonnage $A = f([I_2])$ suivant :



4. L'absorbance du mélange étudié vaut 1,5. Déterminer la valeur de la concentration en diiode restant dans la solution. En déduire la quantité de matière de diiode restant.

5. En déduire la quantité de glucose introduite initialement.

Correction :

1. $n_D = [I_2] \times V_{I_2}$; A.N : $V_{I_2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2. La solution reste partiellement colorée donc il reste du diiode. Le réactif limitant est donc le glucose $R - COH$.

3. Réalisons le tableau d'avancement de la réaction :

	$I_2(aq)$	+	$3 HO^-_{(aq)}$	+	$RCOH_{(aq)}$	=	$RCOO^-_{(aq)}$	+	$2 H_2O_{(l)}$	+	$I^-_{(aq)}$
E.I	n_D		excès		n_G		0		excès		0
E.inter	$n_D - \xi$		excès		$n_G - \xi$		ξ		excès		ξ
E.F	$n_D - \xi_f$		excès		$n_G - \xi_f$		ξ_f		excès		ξ_f

D'après la question précédente, $\xi_f = n_G$ d'où $n_R = n_D - n_G$.

4. D'après la courbe d'étalonnage, $[I_2] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a donc $n_R = [I_2] \times V_{\text{tot}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

5. On déduit que $n_G = n_D - n_R = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

5. Autres titrages

Vous rencontrerez dans les prochaines leçons et TP de chimie d'autres méthodes pour titrer une espèce. Citons le **titrage par précipitation**, le **titrage par suivi potentiométrique d'une réaction d'oxydoréduction**, et le **titrage indirect** ou en retour.

IV. Prévoir l'évolution d'un système vers un état d'équilibre

1. L'Activité chimique

Savoir - Définir l'activité chimique pour différentes espèces

On introduit la notion d'**activité chimique** a_i d'une espèce A_i qui est une **grandeur intensive**, sans **dimension**, caractéristique du comportement de l'espèce A_i .

On admettra :

- pour un soluté : $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et c en mol.L^{-1} ;
- pour un gaz seul dans sa phase : $a_i = \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}$ avec $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et p_{tot} dans la même unité que p° ;
- pour un gaz dans un mélange : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ avec $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et p_i dans la même unité que p° ;
- pour un solvant : $a_i = 1$;
- pour un solide seul dans sa phase : $a_i = 1$;
- plus généralement, pour une espèce très majoritaire ou seule dans une phase condensée (solide, liquide) : $a_i = 1$;

Exercice 12

Énoncé : Donner l'expression de l'activité a_i de chaque espèce mentionnée dans les réactions ci-dessous.

1. $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.
2. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.
3. $2 \text{Na}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 2 \text{Na}^+_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$.

Correction :

1. $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$, $a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}$.
2. $a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c^\circ}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c^\circ}$, $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^\circ}$
3. $a_{\text{Na}} = 1$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $a_{\text{Na}^+} = \frac{c_{\text{Na}^+}}{c^\circ}$, $a_{\text{HO}^-} = \frac{c_{\text{HO}^-}}{c^\circ}$, $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}$

2. Quotient de réaction

Savoir - Définir le quotient de réaction à partir des activités chimiques

Soit un système évoluant selon la réaction chimique d'équation-bilan : $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

On définit le **quotient de réaction** Q , à un instant donné t , comme étant le **produit des activités** $a_i(t)$ des espèces A_i , avec pour **exposants les coefficients stœchiométriques** ν_i :

$$Q(t) = \prod_i a_i^{\nu_i}(t)$$

Exercice 13

Énoncé : Donner l'expression du quotient de réaction pour les réactions de l'exercice 12.

Correction :

1. $Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}$
2. $Q = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^\circ \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$
3. $Q = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{HO}^-}^2 \cdot c_{\text{Na}^+}^2}{p^\circ \cdot c^4}$

3. Constante d'équilibre

Savoir - Propriétés d'une constante d'équilibre

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation-bilan donnée, évolue de façon telle que le **quotient de réaction** Q associé **tend vers une valeur limite** $K^\circ(T)$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Q(t) = Q_{eq} = K^\circ(T)$$

- $K^\circ(T)$ est appelée **constante d'équilibre** ou **constante thermodynamique** ;
- $K^\circ(T)$ ne **dépend que de la température** ;
- $K^\circ(T)$ est sans dimension ;
- $K^\circ(T)$ ne dépend pas de l'état initial ;
- L'état final dépend de $K^\circ(T)$.

4. Prédiction du sens d'évolution

Savoir - Prédiction du sens d'une réaction en fonction de $Q(0)$ et K°

- $Q(0) < K^\circ(T) \Leftrightarrow$ la réaction a lieu dans le sens direct ;
- $Q(0) > K^\circ(T) \Leftrightarrow$ la réaction a lieu dans le sens indirect ;
- $Q(0) = K^\circ(T) \Leftrightarrow$ le système est déjà à l'équilibre.

Exercice 14

Énoncé : Soit la réaction acido-basique équilibrée entre les acides éthanoïque et méthanoïque :



Prévoir le sens d'évolution vers l'état d'équilibre si l'on part de :

1. $[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
2. $[CH_3COOH]_0 = [HCOOH]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
3. $[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = [HCOOH]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
4. $[CH_3COOH]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_0 = [HCOOH]_0 = [HCOO^-]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Correction :

1. $Q = 0 < K^\circ$. Réaction dans le sens direct.
2. $Q = \infty > K^\circ$. Réaction dans le sens indirect.
3. $Q = 1 > K^\circ$. Réaction dans le sens indirect.
4. $Q = K^\circ$. Système à l'équilibre.